

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 10 月 13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095106 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/32, 27/00 (74) 代理人: 竹内 三郎, 外(TAKEUCHI, Saburo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2-6-4 虎ノ門 1 1 森ビル 2 F 竹内国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006160
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-103294 2004 年 3 月 31 日 (31.03.2004) JP
特願2004-159336 2004 年 5 月 28 日 (28.05.2004) JP
特願2005-095861 2005 年 3 月 29 日 (29.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内 2-5-2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 剛幹 (YAMADA, Takeyoshi) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 谷口 浩一郎 (TANIGUCHI, Kouichirou) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP). 宮崎 英安 (MIYAZAKI, Hideyasu) [JP/JP]; 〒5268660 滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-SHRINKABLE LAYERED POLYOLEFIN FILM, HEAT-SHRINKABLE LABEL, AND CONTAINER WITH THE LABEL ATTACHED THERETO

(54) 発明の名称: 熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、熱収縮性ラベル及び該ラベルを装着した容器

(57) Abstract: A heat-shrinkable layered polyolefin film comprising a surface layer (I) and an interlayer (III), wherein the surface layer (I) is formed from a material comprising as the main component a resin blend of a cycloolefin resin and a polyethylene resin (A) having a T_m of 80-125°C and the interlayer (III) is formed from a material comprising as the main component a resin composition comprising a cycloolefin resin as a major ingredient, preferably a resin blend of a cycloolefin resin and a polyethylene resin (C) having a T_m of 125-140°C, excluding 125°C. The film is excellent in nerve (stiffness at ordinary temperature), fingerprint blushing resistance, finish after shrinkage, transparency, and suitability for addition for reclamation. It is reduced in natural shrinkage. It can be gravitationally separated with satisfactory precision.

(57) 要約: 表面層 (I) と中間層 (III) とを備えた積層フィルムにおいて、前記表面層 (I) を、環状オレフィン系樹脂と、T_m 80°C 以上 125°C 以下のポリエチレン系樹脂 (A) との混合樹脂を主成分として形成し、且つ、前記中間層 (III) を、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物、好ましくは環状オレフィン系樹脂と、T_m 125°C を越え 140°C 以下のポリエチレン系樹脂 (C) との混合樹脂組成物を主成分として形成することにより、フィルムの腰 (常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、再生添加性に優れ、自然収縮が小さく、かつ精度よく比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提供することができる。



WO 2005/095106 A1

明 細 書

熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、熱収縮性ラベル及び該ラベルを装着した容器

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系樹脂を主材として含有し、熱を加えると収縮する特性を備えた熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、該フィルムを用いた熱収縮性ラベル、及び該ラベルを装着した容器に関する。

背景技術

[0002] ジュース等の飲料水を充填して販売する瓶又はペットボトルなどの容器には、他社商品との差異化や商品の視認性向上の目的として、印刷が施された熱収縮性ラベルを容器の外側に装着されることが多く、この際に用いられる熱収縮性ラベルの材質として、ポリスチレン系、ポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリオレフィン系等の材料が使用されている。

[0003] 近年、ペットボトル等に装着する熱収縮性ラベルには、生産性向上のため、ボトルへのラベル被覆工程において低温、短時間で高度な収縮仕上がり外観が得られることが要求されるようになってきている。また同時に、自然収縮率の小さい特性も要求されるようになってきている。この自然収縮とは、室温下や夏場の保管倉庫内において徐々に収縮がおこる現象で、自然収縮率が大きいと、フィルム寸法が変化したり、ロール巻きにした状態では変形等により包装時や二次加工時にトラブルが生じたりする場合がある。

[0004] ところで、最近、資源節約や環境汚染防止の観点から、使用後に回収されたペットボトルからペットフレークやペレットを再生することが多くなるように連れ、熱収縮性ラベルの比重を1.00未満とすることが要望されるようになってきている。これは、ペットボトルの再生工程では、選別され粉碎されたペットボトルから比重分離機と風力分離機とを用いて熱収縮性ラベル粉碎体を除去することが行われており、単位時間当たりの処理能力を大きくする観点から、比重分離機で選別除去可能な比重1.00未満の熱収縮性ラベルが要望されるためである。

- [0005] このような比重1.00未満の熱収縮性フィルムとしては、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂による延伸フィルムが挙げられる。しかし、これらのフィルムは、フィルムの腰(常温での剛性)や収縮特性が不足していたり、自然収縮率が大きく収縮仕上がり性が良くなかったり等の課題を有していた。
- [0006] 上記課題を改善する技術として、例えば環状オレフィン系樹脂からなる表面層とポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂からなる中間層とを有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている(例えば特開2001-315260号公報参照)。
- [0007] しかし、このフィルムは、低比重化の課題は達成されるが、フィルム全体としての腰(常温での剛性)が低く、また、表面層の環状オレフィン系樹脂が耐油性に劣るため、例えば人がフィルムの表面を手で触った場合には、指紋等の油脂成分が付着し易く、その状態で熱収縮をさせると、その油脂付着部分に白化や微細なクラックが生じる現象(以下、「指紋白化」と称する)が発生し、商品価値を低下させる等の課題があった。
- [0008] また、環状オレフィン系樹脂100質量部に対し、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂60質量部以上150質量部以下を混合した樹脂を主成分とする表面層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする中間層とを有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている(例えば特開2002-234115号公報参照)。
- [0009] 上記フィルムでは、前記耐指紋白化性が改良されているものの、表面層の環状オレフィン系樹脂及び／又は直鎖状低密度ポリエチレン樹脂と中間層のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体との相溶性が劣るため、フィルムの耳等のトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂を添加(以下、「再生添加性」と称する)した際に、フィルム全体の透明性が低下しやすいことや表面層と中間層との層間接着強度が不十分な場合がある等の課題があった。
- [0010] また、一般にポリプロピレンは剛性が高いため、積層することにより表面層(環状オレフィン含有層)の収縮を阻害してフィルムの収縮特性が低下しやすい傾向がある。収縮特性を向上させるべく低温で延伸すると、自然収縮が大きくなり過ぎて寸法安定性が低下してしまうほか、加熱収縮時の応力も高くなってしまうため、収縮仕上がり性が悪くなるという課題があった。

- [0011] 他方、密度 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 未満のポリオレフィン系樹脂からなる層と、環状オレフィン系樹脂70質量%以上90質量%以下と結晶性ポリオレフィン系樹脂10質量%以上30質量%以下との組成物からなる層を有する積層体を延伸した熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムが開示されている(例えば特開2000-202951号公報参照)。
- [0012] 上記フィルムでは、比重1.00未満(以下、「低比重化」と称する)にするという課題は達成されているものの、表面層が環状オレフィンと高密度ポリエチレンの混合樹脂であるため、延伸時又は収縮時に2成分の弾性率の相違に起因したフィルムの表面荒れが生じ、透明性が低下するといった課題があった。また、フィルム全体としての腰(常温での剛性)が低いため、ペットボトル等の容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に斜めに被る、フィルムの腰折れ等で歩留まりが低下しやすい等の課題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記従来技術の課題を解決するためになされたものであり、本発明の課題は、収縮特性、耐指紋白化性、フィルムの腰(常温での剛性)、透明性に優れ、かつ自然収縮及び収縮応力が低減された熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、該フィルムを用いた熱収縮性ラベル、及び該ラベルを装着した容器を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、環状オレフィン系樹脂を主材として用いた層構成につき鋭意検討を重ねた結果、環状オレフィン系樹脂と所定のポリエチレン系樹脂とを組み合わせた層構成を有する積層フィルムであれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0015] すなわち、本発明の課題は、表面層(I)と少なくとも1層の中間層(III)とを有し、80℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上である積層フィルムであって、表面層(I)は、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂を主成分となり、中間層(III)は、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物を主成分となることを特徴

とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム(以下「本発明のフィルム」ともいう)により達成される。

発明の効果

[0016] 本発明のフィルムは、上記構成と特性を備えているため、優れたフィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性及び透明性が得られると共に、自然収縮と収縮応力を抑えることができ、ペットボトルのラベル用途等に好適な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提供することができる。

[0017] また、本発明のフィルムは、環状オレフィン系樹脂及び／又はポリエチレン系樹脂で構成されているため、製造工程で生じるフィルム耳等のトリミングロス等をリサイクル樹脂として再添加することができ(以下、この特性を「再生添加性」という)、かつフィルムの比重が低く、ペットボトルの再生工程で精度の良い比重分離が可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムとして提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の実施形態として、2種類の実施形態に係る熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム、該フィルムを用いた熱収縮性ラベル(以下「本発明のラベル」ともいう)、及び該ラベルを装着した容器(以下「本発明の容器」ともいう)につき、詳細に説明する。ただし、本発明の範囲が下記実施形態に限られるものではない。

[0019] なお、本明細書において、「主成分としてなる」とは、各層を構成する樹脂の作用・効果を妨げない範囲で、他の成分を含むことを許容する趣旨である。さらに、この用語は、具体的な含有率を制限するものではないが、各層の構成成分全体の70質量%以上、好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上を占める成分である。

[0020] また、本明細書における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲内から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の均等範囲に包含するものとする。

[0021] [第1の実施形態に係る熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム]

第1の実施形態に係るフィルムは、表面層(I)と中間層(III)とを備えた積層フィルムであって、

表面層 (I) は、環状オレフィン系樹脂と、Tm80℃以上125℃以下のポリエチレン系樹脂 (A) との混合樹脂を主成分として含有してなり、

中間層 (III) は、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物、好ましくは環状オレフィン系樹脂と、Tm125℃を越え140℃以下のポリエチレン系樹脂 (C) との混合樹脂組成物を主成分として含有してなるものである。

[0022] [第2の実施形態に係る熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム]

第2の実施形態に係るフィルムは、表面層 (I) と中間層 (II) と中間層 (III) とを備えた積層フィルムであって、

表面層 (I) は、環状オレフィン系樹脂と、Tm80℃以上125℃以下のポリエチレン系樹脂 (A) との混合樹脂を主成分として含有してなり、

中間層 (II) は、Tm125℃以下のポリエチレン系樹脂 (B) を主成分として含有してなり、

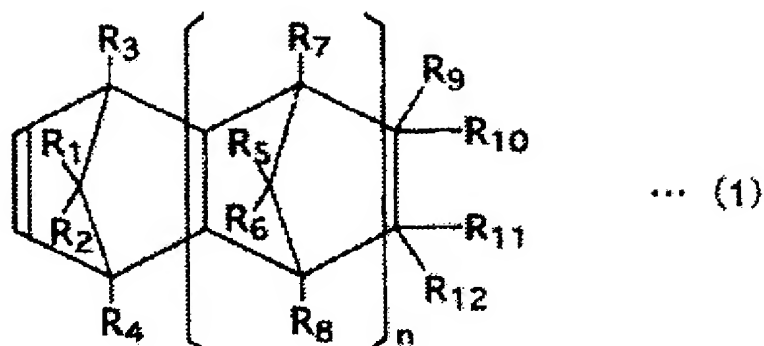
中間層 (III) は、環状オレフィン系樹脂と、Tm125℃を越え140℃以下のポリエチレン系樹脂 (C) との混合樹脂を主成分として含有してなるものである。

[0023] 先ず、第1及び第2の実施形態に用いる上記各成分について説明し、次に各実施形態の構成及び特性、製造方法、用途について順次説明する。

[0024] <環状オレフィン系樹脂>

第1及び第2の実施形態における表面層 (I) と中間層 (III) とで用いられる環状オレフィン系樹脂は、特に限定されるものではないが、エチレンと下記一般式 (1) で表される環状オレフィンとが結合した樹脂を用いることが好ましい。

[0025] [化1]



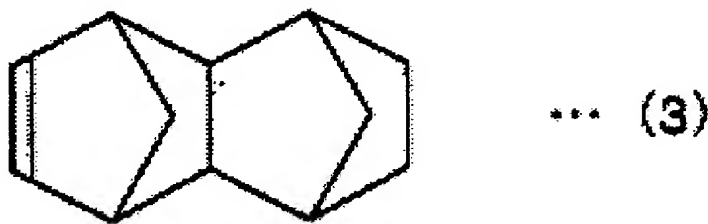
[0026] 一般式(1)中、R₁乃至R₁₂は水素原子又は炭化水素基であつて、それぞれ同一であつても異なつていてもよい。また、R₅とR₁₀、又はR₁₁とR₁₂とは一体化して2価の炭化水素基を形成してもよい。また、R₃又はR₁₀と、R₁₁又はR₁₂とは互いに環を形成してもよい。nは0又は正の整数であつて、R₅～R₈が複数回繰り返される場合には、これらはそれぞれ同一であつても異なつていてもよい。

[0027] 上記一般式(1)で表される環状オレフィンの一例としては、例えば、nが0又は1の骨格を有する下記一般式(2)又は(3)で表される環状オレフィン化合物を挙げることができる。

[0028] [化2]



[0029] [化3]



[0030] 上記一般式(1)乃至(3)で表される環状オレフィン化合物の具体例としては、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,16}]-3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカシエン誘導体、ペンタシクロ[7.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{3,13}]-3-ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{13,6}.1^{10,17}.1^{12,16}.0^{2,7}.0^{11,16}]-4-エイコセン誘導体、ノナシクロ[10.9.1.1^{4,7}.1^{13,20}.1^{15,18}.0^{3,8}.0^{2,10}.0^{12,21}.0^{14,19}]-5-ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ[8.4.0.1^{2,5}.1^{9,12}.0^{8,13}]-3-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ[8.8.0.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,18}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ヘイエイコセン誘導体、ノナシクロ[10.10.1.1^{5,8}.1^{14,12}.1^{18,19}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{12,22}.0^{15,20}]-5-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物等が挙げられる。

[0031] 上記環状オレフィンとエチレンとの結合形態は特に制限されず、ランダム共重合体、環状オレフィン開環(共)重合体、環状オレフィン開環(共)重合体の水素化物、及びこれらの(共)重合体のグラフト変性物のいずれであってもよい。環状オレフィン系樹脂が、エチレンと上記一般式(1)乃至(3)で表される環状オレフィンとのランダム共重合体である場合、エチレン以外の α -オレフィンを含むものや、第3成分としてブタジエン、イソプレン等を含有するものであってもよい。またこの際、 α -オレフィンは、直鎖状でも分岐状であってもよい。好ましくは炭素原子数が2以上20以下の α -オ

レフィンである。具体的な例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数が2以上20以下の直鎖状 α -オレフィン；3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン等の炭素原子数が4以上20以下の分岐状 α -オレフィン等が挙げることができる。これらの中では、炭素原子数が2以上4以下の直鎖状 α -オレフィンが好ましく、エチレンが特に好ましい。このような直鎖状又は分岐状の α -オレフィンは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0032] 上記環状オレフィンとエチレンと共重合体の具体例としては、例えば、ノルボルネン、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5, 6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、8-メチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ-3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン等が挙げられる。

[0033] 上記環状オレフィン系樹脂は、さらに、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物等の変性剤で変性させたグラフト変性物を用いてもよい。これらの変性剤は、単独で又はそれらを組み合わせる使用することができる。

[0034] このような環状オレフィン系重合体のグラフト変性物は、所望の変性率になるように上記変性剤を環状オレフィン系重合体に配合してグラフト重合させ製造することもできるし、予め高変性率の変性物を調製し、次いでこの変性物と未変性の環状オレフィン系重合体とを所望の変性率になるように混合することにより製造することもできる。

[0035] 環状オレフィン系重合体と変性剤とから環状オレフィン系重合体のグラフト変性物を得るには、従来公知のポリマー変性方法を広く適用することができる。たとえば熔融状態にある環状オレフィン系重合体に変性剤を添加してグラフト重合(反応)させる方

法、あるいは環状オレフィン系重合体の溶媒溶液に変性剤を添加してグラフト反応させる方法等によりグラフト変性物を得ることができる。

- [0036] このようなグラフト反応は、通常60℃以上350℃以下の温度で行われる。またグラフト反応は、有機過酸化物およびアゾ化合物等のラジカル開始剤の共存下に行うことができる。
- [0037] 以上説明した環状オレフィン系樹脂は、1種のみを単独で、又は2種以上を混合して用いることもできる。
- [0038] 上記環状オレフィン系樹脂は、含まれる環状オレフィン系樹脂の種類とその含有量とにより種々のガラス転移温度(T_g)を有することになる。
- [0039] 上記環状オレフィン系樹脂のT_gは、50℃以上、好ましくは55℃以上、さらに好ましくは60℃以上であり、かつ140℃以下、好ましくは130℃以下、さらに好ましくは110℃以下であることが望ましい。T_gが50℃以上あれば、自然収縮が大き過ぎることがなく寸法安定性が良好なフィルムとなりやすく、実用上好ましい。一方、T_gが140℃以下であれば、必要に応じて可塑剤等を添加することにより、実用温度域(70℃以上90℃以下程度)において十分な熱収縮率を得ることができ、好ましい。
- [0040] なお、上記T_gは、粘弾性スペクトロメーターDVA-200(アイティ計測(株)製)を用いて、振動周波数10Hz、歪み0.1%、昇温速度3℃/分で測定し、得られたデータから損失弾性率(E'')のピーク値を求め、その時の温度をT_gとするものである。
- [0041] 上記環状オレフィン系樹脂は、好ましくは非晶性又は低結晶性の樹脂であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常20%以下であり、好ましくは10%以下、さらに好ましくは2%以下である。
- [0042] 上記環状オレフィン系樹脂は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度[η]が、通常0.01dl/g以上、好ましくは0.03dl/g以上、さらに好ましくは0.05dl/g以上であり、かつ20dl/g以下、好ましくは10dl/g以下、さらに好ましくは5dl/g以下である。
- [0043] また、上記環状オレフィン系樹脂のメルトフローレート(MFR)は、特に限定されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N)が0.2g/10min以上、好ましくは0.5g/10min以上であり、かつ10g/10min以下、好ま

しくは5g/10min以下であるものが好適に用いられる。

[0044] 上記環状オレフィン系樹脂は、公知の方法に準じて製造することができ、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報等に記載されている方法に準じて製造することができる。

[0045] なお、第1及び第2の実施形態のいずれにおいても、上記環状オレフィン系樹脂は、表面層(I)と中間層(III)において同一の樹脂を用いても、異なる樹脂を用いても構わないが、表面層(I)と中間層(III)に用いられる環状オレフィン系樹脂のT_gに差異があるもの、具体的には3℃以上20℃以下程度、特に5℃以上15℃以下程度のT_g差があるものが好ましい。より具体的には、中間層(III)に低T_gの環状オレフィン系樹脂を用い、かつ表面層(I)に高T_gの環状オレフィン系樹脂を用いるか或いはその逆の場合には、緩やかな収縮挙動等の効果が得られるため好ましい。

[0046] 上記環状オレフィン系樹脂は、市販のものを用いることができる。そのような市販品を例示すれば、日本ゼオン(株)製の商品名「ZEONOR」、三井化学(株)製の商品名「アペル」、Ticona社製の商品名「Topas」等を挙げることができる。

[0047] <ポリエチレン系樹脂(A)>

第1及び第2の実施形態における表面層(I)で用いられるポリエチレン系樹脂(A)は、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が80℃以上、好ましくは85℃以上、特に好ましくは90℃以上、中でも特に好ましくは95℃以上であり、かつ125℃以下、好ましくは120℃以下のポリエチレン系樹脂である。結晶融解ピーク温度(T_m)が80℃以上であれば、フィルム表面の耐熱性が十分維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングする等の問題が生じ難いため好ましい。一方、T_mが125℃以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)との弾性率差に起因するフィルム表面上の凹凸の発生、透明性の低下といった、いわゆる外部ヘーズ等の問題が発生し難いため好ましい。

[0048] また、ポリエチレン系樹脂(A)の密度は、0.890g/cm³以上、好ましくは0.900g

／ cm^3 以上であり、かつ $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、好ましくは $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが望ましい。密度が $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 以上あれば、フィルム表面の耐熱性が維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングする等の問題が生じ難く好ましい。一方、密度が $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)との弾性率差に起因するフィルム表面の凹凸の発生(いわゆる外部ヘーズ)や、透明性の低下、さらにはフィルム全体の低比重化が困難になる等の問題の発生を抑えることができるため好ましい。

- [0049] 上記条件を満たすポリエチレン系樹脂(A)の具体例としては、低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)等を例示することができ、特に延伸性や透明性等の点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)を用いることが好ましい。
- [0050] 上記直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)としては、エチレンと炭素数3以上20以下、好ましくは炭素数4以上12以下の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。この際の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等を例示でき、中でも1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。共重合する α -オレフィンは1種のみを単独で、又は2種以上を組み合わせ用いても構わない。
- [0051] ポリエチレン系樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N)が、 $1.0\text{g}/10\text{min}$ 以上、好ましくは $1.5\text{g}/10\text{min}$ 以上であり、かつ $15\text{g}/10\text{min}$ 以下、好ましくは $10\text{g}/10\text{min}$ 以下であるものが好適に用いられる。
- [0052] ここで、MFRは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性等を考慮して選択すればよく、例えば、良好な透明性や混練分散性を得る観点からは、環状オレフィン系樹脂の溶融混練時の粘度から換算されるMFRと近いものを選択することが好ましい。
- [0053] 上記ポリエチレン系樹脂(A)の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の

オレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

[0054] 以上説明したポリエチレン系樹脂(A)は、一種のみを単独で、又は2種以上を混合して使用してもよい。

[0055] なお、本発明において、2種以上のポリエチレン系樹脂を混合して使用し、複数の結晶融解ピーク温度(T_m)が存在する場合には、混合質量比が大きく、最も高い温度を結晶融解ピーク温度とする(各層において同様)。

[0056] <ポリエチレン系樹脂(B)>

第2の実施形態において中間層(II)で用いられるポリエチレン系樹脂(B)は、示差走査熱量計で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が 125°C 以下のポリエチレン系樹脂である。 T_m が 125°C 以下であれば、低温での延伸性が維持され、透明性に優れたフィルムを得やすく好ましい。

[0057] 結晶融解ピーク温度(T_m)の下限值は特に限定されるものではないが、フィルム全体の耐熱性や剛性(腰)を著しく低下させないためには、 50°C 以上、好ましくは 70°C 以上、さらに好ましくは 90°C 以上であることが望ましい。

[0058] 上記ポリエチレン系樹脂(B)の密度は $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。密度が $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、低温での延伸性が維持され、実用温度域(70°C 以上 90°C 以下程度)において、十分な熱収縮率が得られるため好ましい。一方、ポリエチレン系樹脂(B)の密度の下限值は特に限定されるものではないが、フィルム全体の耐熱性や腰(常温での剛性)を著しく低下させない観点から、 $0.865\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $0.875\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが望ましい。

[0059] 上記ポリエチレン系樹脂(B)のメルトフローレート(MFR)は、特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度: 190°C 、荷重: 21.18N)が、 $1.0\text{g}/10\text{min}$ 以上、好ましくは $1.5\text{g}/10\text{min}$ 以上であり、 $15\text{g}/10\text{min}$ 以下、好ましくは $10\text{g}/10\text{min}$ 以下であるものが用いられる。ポリエチレン系樹脂(B)のMFRは、均一な

厚みのフィルムを得る観点から、表面層 (I) と中間層 (III) の溶融時の粘度から換算されるMFRと類似するものを選択することが好ましい。

- [0060] 上記条件を満たすポリエチレン系樹脂 (B) の具体例としては、低密度ポリエチレン樹脂 (LDPE) や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 (LLDPE) 等を挙げることができ、延伸性や透明性等の観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂 (LLDPE) が好適に用いられる。
- [0061] 上記直鎖状低密度ポリエチレン系樹脂 (LLDPE) は、エチレンと炭素数3以上20以下、好ましくは炭素数4以上12以下の α -オレフィンとの共重合体である。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等を例示でき、中でも1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。共重合させる α -オレフィンは、1種のみを単独で、又は2種以上を組み合わせ用いても構わない。
- [0062] 上記ポリエチレン系樹脂 (B) の製造方法は特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ-ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。
- [0063] 以上説明したポリエチレン系樹脂 (B) は、1種のみを単独で、又は2種以上を混合して使用してもよい。
- [0064] <ポリエチレン系樹脂 (C)>

第1及び第2の実施形態における中間層 (III) で用いられるポリエチレン系樹脂 (C) は、示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (T_m) が、上記ポリエチレン系樹脂 (A) 乃至上記ポリエチレン系樹脂 (B) よりも高いものが好ましい。具体的には結晶融解ピーク温度 (T_m) が125℃を越え、好ましくは130℃以上であり、かつ140℃以下のポリエチレン系樹脂が好適に用いられる。 T_m が125℃を越えていれば、腰 (常温での剛性) の高いフィルムとすることができ、さらに透明性を良好に維持できる点で好ましい。一方、 T_m が140℃以下であれば、低温での延伸性が維持さ

れ実用温度域(70℃以上90℃以下程度)において十分な熱収縮率が得られるため好ましい。

[0065] ポリエチレン系樹脂(C)の密度は、上記ポリエチレン系樹脂(A)又はポリエチレン系樹脂(B)よりも高いものが好ましく、中でも上記ポリエチレン系樹脂(A)及びポリエチレン系樹脂(B)よりも高いものがより好ましい。具体的には $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、特に $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ を越え、且つ $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるのが好ましく、中でも $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ を超えて $0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の高密度ポリエチレン系樹脂(HDPE)がより一層好ましい。密度が $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であれば、腰(常温での剛性)の高いフィルムとすることができ、また、フィルムの透明性を良好にすることができる点で好ましい。一方、密度が $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば、低温での延伸性が維持され、実用温度域(70℃以上90℃以下程度)において十分な熱収縮率が得られるため好ましい。

[0066] 上記ポリエチレン系樹脂(C)のメルトフローレート(MFR)は特に制限されるものではないが、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N)が $1.0\text{g}/10\text{min}$ 以上、好ましくは $1.5\text{g}/10\text{min}$ 以上であり、 $15\text{g}/10\text{min}$ 以下、好ましくは $10\text{g}/10\text{min}$ 以下であるものが好適に用いられる。ここで、ポリエチレン系樹脂(C)のMFRは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性等を考慮して適宜選択することができ、良好な透明性や混練分散性を得るためには、環状オレフィン系樹脂の粘度と近似し得るようなMFRを選択することが好ましい。

[0067] 上記ポリエチレン系樹脂(C)の製造方法は特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ-ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合法等が挙げられる。

[0068] 以上説明したポリエチレン系樹脂(C)は、一種のみを単独で、又は2種以上を混合して使用してもよい。

[0069] 第1の実施形態及び第2の実施形態のいずれにおいても、表面層(I)、中間層(II)及び中間層(III)のいずれか一層又は二層以上の層に、低分子化合物(D)及び炭化水素樹脂類のいずれか或いは両方を含むことができる。

[0070] <低分子化合物>

第1の実施形態及び第2の実施形態において、表面層(I)、中間層(II)及び中間層(III)のいずれか一層又は二層以上の層に低分子化合物(D)を含有させることにより、フィルムの延伸性や収縮特性の向上と収縮応力の低減が期待できる。

[0071] 低分子化合物(D)は、数平均分子量が概略10,000以下、通常5,000以下の範囲の分子量を持つ可塑剤、すなわち添加する相手側の樹脂のガラス転移温度(Tg)を低下させる機能を備えた化合物であり、各層に含有させた際に外観上分離しない程度の相溶性、特に透明乃至半透明の状態である程度の相溶性を有するものが好ましい。具体的には、通常、塩化ビニル樹脂に対する可塑剤として知られているもの、すなわちフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸系可塑剤、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂肪族エステル系可塑剤、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリデシル等のトリメリット酸系可塑剤、ピロメリット酸テトラオクチル等のピロメリット酸系可塑剤、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル系可塑剤、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の脂肪族二塩基酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油、エポキシステアリン酸エステル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル等のエポキシ系可塑剤や、液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状水素化ポリブタジエン、液状水素化ポリイソプレン、液状ブチルゴム、流動パラフィン等を例示することができる。中でも相溶性の観点から、液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状水素化ポリブタジエン、液状水素化ポリイソプレン、及び流動パラフィンから選ばれる少なくとも1種を好適に使用できる。また、上記低分子化合物は単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0072] 上記低分子化合物(D)の添加量は、各層を構成する樹脂100質量部に対し、1質

量部以上、好ましくは2質量部以上であり、かつ15質量部以下、好ましくは10質量部以下の範囲で含有させることができる。低分子化合物(D)の含有量が各層を構成する樹脂100質量部に対して1質量部以上であれば、フォルムの延伸性が良好であり、かつフィルムの低温収縮特性と収縮応力が十分に抑制され好ましい。一方、含有量が15質量部以下であれば、経時的にフィルム表面がブリードしてフィルム同士がブロッキングすることを抑えられるとともに、耐衝撃性の低下を抑えられるため好ましい。

[0073] 上記低分子化合物(D)は、市販のものをを用いることができる。そのような市販品を例示すれば、新日本石油化学(株)製の商品名「日石ポリブテン」「日本ポリブタジエン」、旭電化工業(株)製の商品名「アデカサイザー」、出光興産(株)製の商品名「ダイアナプロセスオイル」等が挙げられる。

[0074] <炭化水素樹脂類>

また、第1の実施形態及び第2の実施形態において、表面層(I)、中間層(II)及び中間層(III)のいずれか一層又は二層以上の層に、必要に応じて炭化水素樹脂類を含有させることもできる。表面層(I)に炭化水素樹脂類を含有させることにより、フィルム表面の光沢度や収縮特性が向上するという効果が得られ、さらに中間層(II)及び／又は中間層(III)に含有させることにより、延伸性や収縮特性の向上が期待できる。

[0075] 上記炭化水素樹脂類としては、例えば、石油樹脂として、シクロペンタジエン又はその二量体からの脂環式石油樹脂やC9成分からの芳香族石油樹脂等が例示でき、また、テルペン樹脂として、 β -ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂等が例示でき、また、ロジン系樹脂として、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等が例示できる。

[0076] 炭化水素樹脂類が石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂又はこれらの水素添加物のいずれかである場合、それらの分子量に応じた種々の軟化温度を有する樹脂が存在するが、軟化温度が100℃以上、好ましくは110℃以上であり、かつ150℃以下、好ましくは140℃以下のものが好適に用いられる。炭化水素樹脂類の軟化温度が100℃以上であれば、上記環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂及び／又はポリエチレン系樹脂に混合した際に、経時的にフィルム表面にブリード

し、ブロッキングを招いたり、フィルム全体の機械的強度が低下して破れやすくなったりすることがなく、実用的に好ましい。一方、軟化温度が150℃以下であれば、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂及び／又はポリエチレン系樹脂との相溶性が良好に維持され、経時的にブロッキングの発生や透明性の低下を抑えることができる。

[0077] 上記炭化水素樹脂類の各層における含有量は、各層の主成分である樹脂100質量部に対し、2質量部以上、好ましくは5質量部以上であり、かつ40質量部以下、好ましくは25質量部以下、特に20質量部以下、中でも特に15質量部以下の範囲であることが望ましい。炭化水素樹脂類の含有量が2質量部以上であれば、フィルム表面の光沢度や収縮特性の向上効果が得られるため好ましい。一方、炭化水素樹脂類の含有量が40質量部以下であれば、経時的にフィルム表面にブリードし、フィルム同士がブロッキングしたり、耐衝撃性が低下したりするといった問題を抑えることができる。

[0078] 上記炭化水素樹脂類は市販品を用いることができ、具体的には三井化学(株)の商品名「ハイレツ」、ペトロジンの商品名「アルコン」、ヤスハラケミカル(株)の商品名「クリアロン」、出光興産(株)の商品名「アイマーブ」、トーネックス(株)の商品名「エスコレツ」等の市販品が挙げられる。

[0079] <他の添加物>

さらに、第1の実施形態並びに第2の実施形態において、表面層(I)、中間層(II)及び中間層(III)のいずれか一層又は二層以上の層に、上述した成分の他、各層の効果を著しく阻害しない範囲で、成形加工性、生産性、熱収縮性フィルムの諸物性等を改良・調整するため、フィルムの耳等のトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂(特に中間層(III)に添加することが好ましい)や、ポリオレフィン系エラストマー及びポリオレフィン系樹脂以外、例えばスチレン系エラストマー等の樹脂や、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンプラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤、老化防止剤等の添加剤を適宜含有させても構わない。

[0080] [第1の実施形態]

第1の実施形態に係るフィルムは、上記の如く、表面層 (I) と中間層 (III) とを備えた積層フィルムであって、

表面層 (I) が、環状オレフィン系樹脂と、 $T_m 80^{\circ}\text{C}$ 以上 125°C 以下のポリエチレン系樹脂 (A) との混合樹脂を主成分としてなり、

中間層 (III) が、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物、好ましくは環状オレフィン系樹脂と、 $T_m 125^{\circ}\text{C}$ を越え 140°C 以下のポリエチレン系樹脂 (C) との混合樹脂組成物を主成分としてなる、ことを特徴として備えた熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムである。

[0081] 第1の実施形態における表面層 (I) の主成分は、上記環状オレフィン系樹脂と上記ポリエチレン系樹脂 (A) とを、質量比 $90/10$ 乃至 $50/50$ で混合してなる混合樹脂組成物であるのが好ましい。

[0082] ここで、表面層 (I) の主成分を構成する混合樹脂の含有量を100質量部とした場合、ポリエチレン系樹脂 (A) の含有量が10質量部以上であれば、熱収縮時に生じる指紋白化現象を抑制する効果が顕著であり、しかも、フィルム全体の低比重化を図ることが容易であり、好ましい。一方、ポリエチレン系樹脂 (A) の含有量が50質量部以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得易く、しかも、該フィルムに印刷を施す際のインキ密着性が良好になるという点で好ましい。

[0083] これらのことから、表面層 (I) において、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂 (A) との質量比は、 $80/20$ 乃至 $60/40$ であることがより好ましい。

[0084] 他方、中間層 (III) の主成分は、上記環状オレフィン系樹脂と上記ポリエチレン系樹脂 (C) とを、質量比 $95/5$ 乃至 $50/50$ で混合してなる混合樹脂であるのが好ましい。

[0085] ここで、中間層 (III) の主成分を構成する混合樹脂の含有量を100質量部とした場合、ポリエチレン系樹脂 (C) の含有量が5質量部以上であれば、フィルムの低比重化や耐衝撃性及び経済性を向上させる効果を十分得ることができる。一方、ポリエチレン系樹脂 (C) の含有量が50質量部以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得易く、しかも、低温での延伸性を維持することができて実用温度域 (70°C 以上 90°C 以下程度) の熱収縮率を十分に得ることができるため好ましい。

- [0086] これらのことから、中間層(III)において、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との質量比は、75/25乃至50/50であることがより好ましい。
- [0087] 第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、表面層(I)と中間層(III)とを有する少なくとも3層以上の構成のものであれば特に限定されるものではない。例えば、上記したポリエチレン系樹脂(A)からなる層(L層)をさらに積層し、表面層(I)/L層/中間層(III)/L層/裏面層(I)、あるいは、表面層(I)/中間層(III)/L層/中間層(III)/裏面層(I)からなる5層構成などもフィルムの低比重化や低温特性のさらなる改良のために好ましい構成として例示することができる。
- [0088] ここで、表面層(I)と中間層(III)とからなる3層構成のフィルムについて説明すると、各層の厚み比は、上述した効果及び作用を考慮して設定すればよく、特に限定されるものではないが、本実施形態においては、表面層(I)/中間層(III)/裏面層(I)の厚み比を1/3/1乃至1/12/1、より好ましくは1/4/1乃至1/10/1にすることが望ましい。ここで、中間層(III)の厚み比は、表面層(I)又は裏面層(I)の厚み比を1とした場合に3以上であれば、腰(常温での剛性)や透明性に劣るフィルムとなり難く、一方、前記厚み比が12以下であれば、フィルム全体の比重を1.00未満とすることが容易で好ましい。
- [0089] 第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、通常5 μ m以上100 μ m以下、好ましくは20 μ m以上80 μ m以下の厚さである。ここで、厚さが5 μ m以上であれば、フィルムのハンドリング性が良好であり、一方、100 μ m以下であれば透明性や収縮加工性に優れ、経済的にも好ましい。また、必要に応じて、コロナ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤や熱シールによる製袋加工やミシン目加工などを施すことができる。
- [0090] 第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの透明性は、通常、全ヘーズで10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。ここで、全ヘーズが10%以下であれば、クリアーなディスプレイ効果が得ることができ好ましい。
- [0091] 第1の実施形態のフィルムの比重は、1.00未満であることが重要であり、0.98以

下、特に0.97以下であることが好ましい。フィルムの比重を1.00未満、特に0.98以下とするためには、例えば、各層で使用する環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)又は(C)の含有量を各層の混合組成比と厚み構成比とにより適宜調整すればよい。環状オレフィン系樹脂の密度は、通常、 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以下程度であり、また、上述の通り、好適に用いられるポリエチレン系樹脂(A)の密度は $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、及びポリエチレン系樹脂(C)の密度は $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ を越えて $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるため、これらの密度と含有量を積算して適宜設計すればよい。但し、第1の実施形態のフィルムの比重を1.00未満、特に0.98以下とする方法がこのような方法に限定されるものではない。

[0092] 本発明のフィルムの比重は、JIS K7112に準じて測定することができる。

[0093] 第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの腰(常温での剛性)は、貯蔵弾性率(E')で1000MPa以上であることが好ましく、より好ましくは1300MPa以上、特に好ましくは1500MPa以上である。また、通常使用される熱収縮性フィルムの貯蔵弾性率(E')の上限値は、2500MPa程度である。ここで、貯蔵弾性率が1000MPa以上であれば、フィルム全体としての腰(常温での剛性)が強く、特に、フィルムの厚みを薄くしていった場合でも、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下し易くなるなどの問題点が発生し難く好ましい。

[0094] なお、第1の実施形態において使用する貯蔵弾性率(E')は、次のようにして求められる。すなわち、粘弾性スペクトロメーターDVA-200(アイティ計測(株)製)を用い、振動周波数10Hz、ひずみ0.1%、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定し、得られたデータから 25°C における貯蔵弾性率(E')の値を算出できる。

[0095] また、第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、 80°C の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であることが重要である。これは、ペットボトルの収縮ラベル用途等の比較的短時間(数秒～十数秒程度)での収縮加工工程への適応性を判断する指標となる。例えばペットボトルの収縮ラベル用途に適用される熱収縮性フィルムに要求される必要収縮率はその形状によって様々であるが一般に20%以上70%以下程度である。

- [0096] 現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機として、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものがあり、さらに熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響などの点からできるだけ低い温度で十分熱収縮することが必要である。このような工業生産性も考慮すると、上記条件における熱収縮率が20%以上のフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができて好ましい。
- [0097] これらのことから、80℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が、通常、主収縮方向において30%以上70%以下、特に40%以上70%以下であることがより好ましい。
- [0098] また、ペットボトルの収縮ラベル用途においては、主収縮方向と直交する方向の80℃の温水中に10秒浸漬したときの熱収縮率が10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下である。ここで、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字のゆがみ等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く好ましい。
- [0099] 第1の実施形態の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの自然収縮率はできるだけ小さいほうが望ましいが、一般的に熱収縮性フィルムの自然収縮率が、例えば、30℃、30日程度の条件下で2.0%未満であれば実用上問題を生じにくい。より好ましくは1.5%未満である。
- [0100] [第2の実施形態]
- 第2の実施形態に係るフィルムは、上記の如く、表面層(I)と中間層(II)と中間層(III)とを備えた積層フィルムであって、
- 表面層(I)は、環状オレフィン系樹脂と、T_m80℃以上125℃以下のポリエチレン系樹脂(A)との混合樹脂を主成分として含有してなり、
- 中間層(II)は、T_m125℃以下のポリエチレン系樹脂(B)を主成分として含有してなり、
- 中間層(III)は、環状オレフィン系樹脂と、T_m125℃を越え140℃以下のポリエチレン系樹脂(C)との混合樹脂を主成分として含有してなる、ことを特徴として備えた熱

収縮性ポリオレフィン系積層フィルムである。

- [0101] 中間層(II)を設けることにより、中間層(II)(III)に占める環状オレフィン系樹脂の含有割合を低くすることができるため、より一層の低比重化を図れるほか、耐破断性を向上させることができ、より安価に製造することが可能となる。
- [0102] 第2の実施形態における表面層(I)の主成分は、前記環状オレフィン系樹脂と前記ポリエチレン系樹脂(A)とが、90/10乃至50/50の質量比で混合してなる混合樹脂であるのが好ましい。
- [0103] 表面層(I)の主成分を構成する混合樹脂を100質量部とした場合、ポリエチレン系樹脂(A)の含有量が10質量部以上であれば、熱収縮時に生じる指紋白化現象を抑制する効果が顕著であり、しかも低比重化を達成しやすく好ましい。一方、ポリエチレン系樹脂(A)の含有量が50質量部以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得やすく、該フィルムに印刷を施す際のインキ密着性が良好になるため好ましい。
- [0104] このことから表面層で用いられる樹脂は、前記環状オレフィン系樹脂と前記ポリエチレン系樹脂(A)とが、80/20乃至60/40の質量比で混合してなる混合樹脂であるのがより一層好ましい。
- [0105] 第2の実施形態における中間層(III)の主成分をなす混合樹脂は、前記環状オレフィン系樹脂と前記ポリエチレン系樹脂(C)とが、95/5乃至50/50の質量比で混合してなる混合樹脂であるのが好ましい。
- [0106] 中間層(III)の主成分をなす混合樹脂を100質量部とした場合、ポリエチレン系樹脂(C)の含有量を5質量部以上とすることにより、フィルムの低比重化や耐衝撃性及び経済性を向上させる効果を十分得ることができる。一方、ポリエチレン系樹脂(C)の含有量を50質量部以下とすることにより、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得やすく、低温での延伸性を維持することができ、実用温度域(70℃以上90℃以下程度)において十分な熱収縮率が得られるため好ましい。
- [0107] このような点から、本実施形態の中間層(III)の主成分をなす樹脂は、中間層(III)の主成分をなす混合樹脂を100質量部とした場合、環状オレフィン系樹脂の占める質量が50質量部以上、中でも60質量部以上、その中でも65質量部以上であって、

かつ90質量部以下、中でも85質量部以下、その中でも75質量部以下である混合樹脂がより一層好ましい。この際、環状オレフィン系樹脂の占める含有量を60質量部以上にすると、すなわちポリエチレン系樹脂(C)の含有量を40質量部以下にすると、80°Cのシリコンオイルに10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の最大収縮応力を10MPa以下にすることが容易となる。

[0108] 第2の実施形態のフィルムは、表面層(I)と少なくとも2層の中間層(II)及び(III)とを備えたものであればよく、第2の実施形態のフィルムの機能を妨げない範囲で、他の層を介層させても、また適宜処理を施す等してもよく、特に限定されるものではない。例えば、表面層(I)と同じ組成の層を、中間層(II)、(III)以外に中間層として介層しても構わない。また、中間層(II)及び(III)は、それぞれ中間層に少なくとも1層有していればよく、各々2層以上有していても構わない。この場合、各層の組成や厚み比に関しては、同一であっても異なっても構わない。

[0109] 具体的な層構成としては、例えば(I)層／(II)層／(III)層／(I)層からなる4層構成、(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層又は(I)層／(III)層／(II)層／(III)層／(I)層からなる5層構成、それ以上の他層構成等を挙げることができる。本実施形態において好適な積層構成は、(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層又は(I)層／(III)層／(II)層／(III)層／(I)層からなる5層構成であり、この5層構成を採用することにより、本発明の解決課題であるフィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能な熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムをより一層生産性、経済性よく得ることができる。中でも、好適な実施形態の1つが(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層の5層構成のフィルムである。

[0110] 第2の実施形態において、各層の厚み比は、フィルムの腰等の効果及び作用を考慮して設定することができ、特に限定されるものではないが、中間層(III)のフィルム全体の厚みに対する厚み比が25%以上、好ましくは30%以上、さらに好ましくは35%以上、中でも40%以上、その中でも特に50%以上であり、かつ80%以下、好ましくは75%以下、より好ましくは70%以下、さらに好ましくは65%以下の範囲であることが望ましい。中間層(III)のフィルム全体の厚みに対する厚み比が25%以上であれ

ば、フィルムの腰及び収縮特性が良好であり、自然収縮も十分抑えることができる。一方、厚み比が80%以下であれば、フィルムの透明性、加熱収縮時の収縮応力を適切な範囲に調整できるほか、低比重化も達成しやすい。

[0111] また、中間層(II)のフィルム全体の厚みに対する厚み比は5%以上、好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上であり、かつ50%以下、より好ましくは40%以下であることが望ましい。

[0112] 表面層(I)はその機能を発揮させる点から、1 μ m以上、好ましくは2 μ m以上、中でも3 μ m以上であり、且つ15 μ m以下の範囲であれば、フィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れ、かつ精度良く比重分離可能なフィルムがバランス良く得られる観点から望ましい。

[0113] 第2の実施形態のフィルムは、80℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上、好ましくは主収縮方向において40%以上70%以下であるか、或いは、100℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が60%以上であることが重要である。

[0114] このような熱収縮率の割合は、ペットボトルの収縮ラベル用途等において比較的短時間(数秒～十数秒程度)で収縮加工工程において適応可能性の可否を判断する際の指標ともなる。すなわち、現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機は、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものであり、熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響等の点からできるだけ短時間で十分熱収縮することが必要である。このような工業生産性を考慮すると、上記熱収縮率を備えたフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができると判断することができる。

[0115] フィルムの熱収縮率を上記範囲とするためには、例えば、各層の樹脂又は樹脂の組成を調整するとともに、用いる樹脂の特性、延伸手段、延伸温度に応じて適宜調整すればよい。例えば、熱収縮率を増加したい場合には、表面層(I)及び／又は中間層(III)に含まれる環状オレフィン系樹脂の含有率を増やす、延伸温度を下げる、延伸倍率を上げる等の手段を採用すればよい。

[0116] さらに、ペットボトルの収縮ラベル用途においては、本実施形態のフィルムを80℃

の温水中に10秒浸漬したときのフィルム主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより一層好ましい。フィルム主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が10%以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字のゆがみ等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く、好ましい。

- [0117] なお、本明細書において「主収縮方向」とは、縦方向(長手方向)と横方向(幅方向)のうち熱収縮率の大きい方向を意味し、例えば、ボトルに装着する場合にはその外周方向に相当する方向を意味する。
- [0118] また、第2の実施形態のフィルムの自然収縮率はできるだけ小さい方が望ましく、熱収縮性フィルムの自然収縮率が、例えば、30℃、50%RH雰囲気下で30日間程度放置する条件において2.0%未満であれば一般的には実用上問題を生じにくい。より好ましくは1.5%未満である。
- [0119] フィルムの自然収縮率を2.0%未満とするためには、例えば、表面層(I)と中間層(III)の環状オレフィン系樹脂をガラス転移温度(T_g)50℃以上のものを使用したり、表面層(I)と中間層(III)、特に中間層(III)における環状オレフィン系樹脂の含有量を50質量%以上にしたり、さらには表面層(I)及び中間層(III)で使用する樹脂のガラス転移温度(T_g)や熱収縮性フィルムに要求される特性によって延伸温度を適宜調整したりする方法を採用すればよい。ただし、これらの方法に限定されるものではない。一般に、延伸温度は概ね60℃以上130℃以下、好ましくは70℃以上110℃以下の範囲で制御すればよい。
- [0120] なお、自然収縮率に関しては、表面層(I)も、上記中間層(III)と同様の機能を有しているが、第2の実施形態において表面層(I)の混合組成比は、フィルムに印刷を施す際のインキ密着性という観点をより重視するものである。
- [0121] 第2の実施形態のフィルムの透明性は、通常、全ヘーズで10%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、5%以下であることがさらに好ましい。フィルムの全ヘーズが10%以下であれば、クリアーなディスプレイ効果が得られるため好ましい。

- [0122] フィルムの全ヘーズは、例えば、厚さ $50\mu\text{m}$ のフィルムをJIS K7105に準拠して測定することができる。
- [0123] 第2の実施形態のフィルムの比重は、1.00未満であることが重要であり、0.98以下、特に0.97以下であることが好ましい。フィルムの比重を1.00未満、特に0.98以下とするためには、例えば、各層で使用する環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)乃至(C)の含有量を各層の混合組成比と厚み構成比とにより適宜調整すればよい。環状オレフィン系樹脂の密度は、通常、 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以下程度であり、また、上述の通り、好適に用いられるポリエチレン系樹脂(A)の密度は $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、ポリエチレン系樹脂(B)の密度は $0.865\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.940\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、及びポリエチレン系樹脂(C)の密度は $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ を越えて $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であるため、これらの密度と含有量を積算して適宜設計すればよい。但し、第2の実施形態のフィルムの比重を1.00未満、特に0.98以下とする方法がこのような方法に限定されるものではない。
- [0124] 本発明のフィルムの比重は、JIS K7112に準じて測定することができる。
- [0125] 第2の実施形態のフィルムは、フィルムの腰(常温での剛性)の観点から、フィルム主収縮方向と直交する方向(以下「直交方向」ともいう)の引張弾性率が 1200MPa 以上であることが好ましく、 1300MPa 以上であることがより好ましく、 1400MPa 以上であることがさらに好ましい。また、フィルム直交方向の引張弾性率の上限は特に制限されないが、通常使用される熱収縮性フィルムの引張弾性率の上限値を考慮すれば、上限値は 2500MPa 乃至 3000MPa 程度であるのが好ましい。
- [0126] フィルム直交方向の引張弾性率が 1200MPa 以上であれば、フィルム全体としての腰(常温での剛性)が高く、特にフィルムの厚みを薄くしていった場合にも、ペットボトル等の容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に斜めに被る、フィルムの腰折れ等で歩留まりが低下しやすい等の問題点が発生し難く、好ましい。
- [0127] 第2の実施形態のフィルムの引張弾性率を 1200MPa 以上にするためには、例えば、使用する環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)乃至(C)の含有量を各層の混合組成比と厚み構成比により適宜調整すればよい。特に本実施形態においては、ポリエチレン系樹脂(C)が含有される中間層(III)をフィルム全体の厚みに対す

る厚み比を40%以上80%以下、好ましくは50%以上70%以下にすることが望ましい。但し、第2の実施形態のフィルム直交方向の引張弾性率を1200MPa以上にする方法がこのような方法に限定されるものではない。

[0128] 第2の実施形態のフィルムは、80℃のシリコンオイルに10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の最大収縮応力が10MPa以下、好ましくは8MPa以下、さらに好ましくは6Mpa以下であることが好ましい。一方、フィルム主収縮方向の最大収縮応力の下限は、ボトルと熱収縮性フィルムとの密着性を維持する観点から0.5MPa以上であることが好ましい。フィルム主収縮方向の最大収縮応力が10MPa以下であれば、蒸気シュリンカーでのラベル装着時、シュリンカー内の温度斑に対して、フィルムの収縮挙動の異なる部位が発生し難く、斑、皺、アバタ等が発生し難いため収縮仕上がり性は良好である。

[0129] 上記フィルム主収縮方向の最大収縮応力を10MPa以下に調整するためには、各層の樹脂組成を第2の実施形態で規定する範囲に調整することが重要である。特に中間層(III)を構成する樹脂組成物において、ポリエチレン系樹脂(C)の混合質量比を40質量部以下にすること(前述したポリエチレン系樹脂(C)の構成の説明参照)が重要である。また、(用いる樹脂組成物のガラス転移温度や熱収縮フィルムに要求される特性によって変える必要はあるが)延伸温度を概ね60℃以上130℃以下、好ましくは70℃以上110℃以下の範囲に制御する(後述するフィルムの製造方法の説明参照)のがよい。

[0130] 第2の実施形態のフィルムの耐破断性は、引張伸びにより評価され、23℃及び0℃環境下の引張試験において、特にラベル用途ではフィルムの引き取り(流れ)方向(MD)で伸び率が100%以上、好ましくは200%以上、さらに好ましくは300%以上である。

[0131] 第2の実施形態のフィルムの厚さは特に限定されるものではないが、通常20 μ m以上、好ましくは30 μ m以上であり、80 μ m以下、好ましくは70 μ m以下の厚さである。フィルムの厚さが20 μ m以上であれば、フィルムのハンドリング性が良好であり、一方、フィルムの厚さが80 μ m以下であれば透明性や収縮加工性に優れ、経済的にも好ましい。また、第2の実施形態のフィルムは、必要に応じて、コロナ処理、印刷、コ

ーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤やヒートシールによる製袋加工やミシン目加工等を施すことができる。

[0132] <フィルムの製造方法>

第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムは、従来公知の製造方法において条件を適宜変更して製造することができ、特に製造方法が限定されるものではない。

[0133] 第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムの形態は特に限定されず、平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性(原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能)や内面への印刷可能性等の観点から、平面状の形態であることが好ましい。

[0134] 平面状フィルムの製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて各層で使用する樹脂及び樹脂を溶融し、Tダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸、横方向にテンター延伸をし、その後、アニール、冷却、必要に応じてコロナ放電処理等を経る工程により、1軸又は2軸方向に延伸されたフィルムを製造する方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状フィルムを製造する方法も適用できる。

[0135] ここで、押出成形温度は、樹脂及び樹脂の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね260℃以下、好ましくは200℃以上250℃以下の範囲が好適である。

[0136] また、環状オレフィン系樹脂は、押出時の剪断等によりフィッシュアイ等のブツが発生しやすいため、飢餓フィード押出や滑剤等を添着させて押出する等の方法を用いることが好ましい。

[0137] 延伸温度は、用いる樹脂及び樹脂のガラス転移温度(T_g)や熱収縮性フィルムに要求される特性により適宜変更する必要があるが、概ね60℃以上130℃以下、好ましくは70℃以上110℃以下の範囲で制御する。

[0138] また、延伸倍率は、用いる樹脂及び樹脂の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて、主収縮方向には1.5倍以上10倍以下、好ましくは3倍以上7倍以下の範囲で1軸又は2軸方向に適宜決定される。また、横方向に1軸延伸する場合でもフィルムの機械物性改良等の目的で縦方向に1.05倍以上1.80倍以下程度の弱延伸を付与することも効果的である。

[0139] 次いで、延伸したフィルムは、必要に応じて、自然収縮率の低減や熱収縮特性の改良等を目的として、50℃以上100℃以下程度の温度で熱処理や弛緩処理を行った後、分子配向が緩和しない時間内に速やかに冷却し、熱収縮性フィルムとする。

[0140] [熱収縮性ラベル]

第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムは、各種用途への利用が可能であるが、好ましくは、フィルムの片面又は両面に印刷層を形成して、ガラス製容器やペットボトル等のプラスチック製容器に装着する熱収縮性ラベルを形成することができる。この場合、回収再生時の分離の観点から熱収縮性ラベルの比重を1.00未満とすることが好ましい。

[0141] 一般に、ラベル用途に用いられる熱収縮性フィルムの表面及び／又は裏面には、全面及び／又は部分的にグラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、バーコータ等の公知方法により印刷層を形成する。

[0142] 印刷層形成に使用される印刷インキは特に限定されず、前記印刷法に応じて適宜選択でき、例えば、溶剤系（非水性）又は水性のアクリル樹脂系やウレタン樹脂系インキ、発泡性インキ、加熱発泡性インキ等を挙げることができる。

[0143] 現在、通常に行われている印刷・乾燥工程を経て形成される印刷層の密度は1.05g/cm³より大きく、例えば、当該ラベル用途に広く使われている銀色インキにより形成される印刷層の密度は1.55g/cm³、白色インキにより形成される印刷層の密度は、1.40g/cm³程度である。

[0144] また、当該ラベル用途に施される印刷層の厚みは、特に制限されるものではないが、一般的にグラビア印刷の場合は、0.1μm以上10μm以下程度である。

[0145] これらのことから、印刷層を形成した熱収縮性ラベルの比重をペットボトル等の比重分離工程で精度良く比重分離できる比重である1.00未満とするためには、本発明の熱収縮性積層フィルムの比重が0.98以下、特に0.97以下であることがより好ましい。

[0146] 第1の実施形態及び第2の実施形態のラベルは、被包装物によってフラット状から円筒状等加工して包装に供される。ペットボトル等の円筒状の容器で印刷を要するものは、まずロールに巻き取られた広幅のフラットフィルムの一面に必要な画像を

印刷し、これを必要な幅にカットしつつ、印刷面が内側になるように折り畳んでセンターシール(シール部の形状はいわゆる封筒貼り)して円筒状とすればよい。

[0147] 該センターシール方法としては、有機溶剤によるシール法、ヒートシールによる方法、接着剤による方法、及びインパルスシーラーによる方法があるが、外観の見栄えを考慮すると、有機溶剤のシール法を用いることが好ましい。

[0148] 上記有機溶剤は、表面層(I)の主成分である環状オレフィン系樹脂が常温で比較的容易に溶解又は膨潤する良溶媒と、溶解は勿論、膨潤もしない貧溶媒との混合溶媒系が好ましい。これは両者の混合比が自由に変えられ、それによって溶解性が自由に変えられることから、センターシール工程における走行速度に合わせた溶着に対して容易に対応できる等の理由からである。

[0149] 前記の良溶媒としてはテトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピランのような脂肪族環状エーテルや、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロオクタンのような炭素数5以上10以下程度の直鎖状又は環状の脂肪族炭化水素が挙げられる。一方、貧溶媒としてはジメチルケトン、ジエチルケトンのような脂肪族ケトン、また酢酸メチル、酢酸エチルのような脂肪族アルコール、さらに1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサンのような環状エチレンジオキサイド等が挙げられる。

[0150] [成形品及び容器]

第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムは、フィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、再生添加性等の機械的強度等に優れ、かつ自然収縮及び収縮応力が小さいため、成形品又は容器に装着する際、複雑な形状(例えば、中心がくびれた円柱、角のある四角柱、五角柱、六角柱など)の成形品又は容器であっても該形状に密着可能であり、シワやアバタ等のない美麗に装着することができる。よって、第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムを装着する対象物としては、例えば瓶、ボトル(ブローボトル)、トレー、弁当箱、総菜容器、乳製品容器など、様々な形状の成形品又は容器が挙げられる。特に第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムを食品容器(例えば清涼飲料水用又は食品用のPETボトル、ガラス瓶、好ましくはPETボトル)用の収縮性ラベルとして用いた場合には、前述のように複雑な形状であっても該形状に密着可能であり、シワやアバタ等のない美麗

なラベルが装着された容器が得られる点で特に優れている。

[0151] 第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムは、プラスチック製容器の熱収縮性ラベル素材のほか、熱膨張率や吸水性等が第1の実施形態及び第2の実施形態の熱収縮性フィルムとは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた包装体(容器)の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。

[0152] 第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムが利用できるプラスチック製容器体を構成する材質としては、上記の樹脂の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、スチレンーブチルアクリレート共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリルーブタジエーンスチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステルーブタジエーンスチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。これらのプラスチック製容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、積層体であってもよい。第1の実施形態及び第2の実施形態のフィルムは、特にポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂からなるペットボトル等の比重が1.00以上の容器のラベル用途として好適に用いることができる。

実施例

[0153] 以下、本発明の内容を実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

[0154] なお、本明細書中表示されるフィルムについての種々の測定値及び評価は以下のようにして行った。ここでは、フィルムの押出機からの流れ方向を「縦方向」、その直交方向を「横方向」と呼ぶ。

[0155] (1) ガラス転移温度(T_g)

試料を縦方向4mm×横方向60mmの大きさに切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA-200(アイティ計測(株)製)を用い、振動周波数10Hz、歪み0.1%、昇温

速度3℃/分、チャック間25mmで横方向について、-50℃から150℃までの範囲で測定し、得られたデータから損失弾性率(E'')のピーク値を求め、その時の温度をガラス転移温度(Tg)とした。

[0156] (2) 結晶融解ピーク温度(Tm)

パーキンエルマー(株)製DSC-7を用いて、試料10mgをJIS K7121に準じて、加熱速度を10℃/分で-40℃から200℃まで昇温し、200℃で1分間保持した後、冷却速度10℃/分で-40℃まで降温し、-40℃で1分間保持した後、加熱速度10℃/分で再昇温した時のサーモグラムから結晶融解ピーク温度(Tm)を求めた。

[0157] (3) 熱収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100mm×横方向100mmの大きさの試料を切り取り、70℃乃至100℃の温水バスに各10秒間浸漬し、フィルムの主収縮方向(横方向)の収縮量を測定し、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で求めた。

[0158] なお、実施例1乃至3及び比較例1乃至4については、80℃の温水バスに各10秒間浸漬して熱収縮率を求め、実施例4乃至7及び比較例5乃至7については、70℃、80℃、90℃の各温度の温水バスに各10秒間浸漬して熱収縮率を求め、実施例8乃至13及び比較例8乃至13については、80℃及び100℃の温水バスに各10秒間浸漬して熱収縮率を求めた。

[0159] (4) 収縮応力

実施例8乃至13及び比較例8乃至13で得られた熱収縮性フィルムを縦方向10mm×横方向70mmの大きさに切り出し、50mmの間隔でチャックし、ロードセルにタルミがないように固定した。その後、80±0.5℃のシリコンオイルバスに試料片を10秒浸漬させ、その間の横方向(フィルム主収縮方向)の最大収縮応力を測定した。収縮応力は下記の式に当てはめて計算した。

収縮応力=ロードセルにかかる応力/試料片の断面積

[0160] また、下記の基準で評価した結果も併記した。

(◎): 収縮応力が6MPa未満のもの

(○): 収縮応力が6MPa以上8MPa未満のもの

(△): 収縮応力が8MPa以上10MPa以下のもの

(×):収縮応力が10MPaを超えるもの

[0161] (5) 自然収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100mm×横方向1000mmの大きさの試料を切り取り、30℃50%RHの雰囲気恒温恒湿槽に30日間放置し、横方向(フィルムの主収縮方向)について、収縮前の原寸に対する収縮量を測定し、その比率を%値で求めた。

[0162] (6) ヘーズ(曇価)

JIS K7105に準じて、厚さ50 μ mのフィルムの全ヘーズを測定した。

[0163] (7) フィルムの比重

得られた熱収縮性フィルムについてJIS K7112に準じて測定した。

[0164] (8) 引張弾性率

JIS K7127に準じて、温度23℃の条件で得られた熱収縮性フィルムの主収縮方向と直交する方向(縦方向)について測定した。また、下記の基準で評価した結果も併記した。

(◎):引張弾性率が1400MPa以上のもの

(○):引張弾性率が1200MPa以上1400MPa未満のもの

(×):引張弾性率が1200MPa未満のもの

[0165] (9) 引張破断伸度

JIS K7127に準じて、温度23℃、試験速度200mm/分の条件で得られた熱収縮性フィルムの縦方向(フィルム主収縮方向と直交する方向)について測定した。

[0166] (10) 低温引張破断伸度

実施例4乃至13及び比較例5乃至13で得られた熱収縮性フィルムについて、JIS K7127に準じて、温度0℃、試験速度100mm/分又は200mm/分の条件で縦方向(フィルムの主収縮方向と直交する方向)について測定した。

[0167] なお、実施例4乃至7及び比較例5乃至7については、温度0℃、試験速度200mm/分の条件で測定し、実施例8乃至13及び比較例8乃至13については、温度0℃、試験速度100mm/分の条件で測定した。

[0168] (11) 耐指紋白化性

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100mm×横方向100mmの大きさの試料を切り取り、指紋(手の脂)をフィルム表面に付着させ、80℃の温水バスに10秒間浸漬させた後、指紋付着部の状態を目視にて評価し、下記の基準で表示した。

(○):指紋付着部に白化やクラックが目立たないもの

(×):指紋付着部に白化やクラックが目立つもの

[0169] なお、実施例8乃至13及び比較例8乃至13については、下記の基準で表示した。

(○):指紋付着部に白化(クラック)が全くないもの

(△):指紋付着部に白化(クラック)が目立たないもの

(×):指紋付着部に白化(クラック)が目立つもの

[0170] (12)収縮仕上がり性

縦横10mm間隔の格子目を印刷した熱収縮性フィルムを縦方向100mm×横方向298mmの大きさに切り取り、横方向の両端を10mm重ねて溶剤シールし円筒状にした。この円筒状フィルムを、内容量1.5リットル丸型のペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3mの収縮トンネル中を回転させずに、10秒間で通過させた。吹き出し蒸気温度は99℃、トンネル内雰囲気温度は90℃以上94℃以下の範囲であった。フィルムを被覆後、下記の基準で収縮仕上がり性を評価した。

(○):収縮が十分であり、シワ入り、アバタはなく、格子目の歪みも実用上問題なく、かつフィルムの密着性も良好なもの

(×):明らかに収縮不足部分があったり、シワ入り、アバタ、格子目の歪みが目立つもの

[0171] なお、実施例8乃至13及び比較例8乃至13については、下記の基準で表示した。

(○):収縮が十分であり、シワ入り、アバタが全くなく、格子目の歪みも実用上問題なく、かつフィルムの密着性も良好なもの

(△):収縮が十分であり、シワ入り、アバタが多少あるが、格子目の歪みは実用上問題なく、かつフィルムの密着性も良好なもの

(×):明らかに収縮不足部分があったり、シワ入り、アバタ、格子目の歪みが目立つもの

[0172] (13)印刷ラベル比重

実施例4乃至13及び比較例5乃至13で得られた熱収縮性フィルムの片面に、グラビアインキ(大日精化工業(株)製、商品名:OS-M65白)をバーコータ(＃4)にて全面印刷(ベタ印刷)した後、温度23℃で24時間乾燥を行い、密度1.40g/cm³、厚み3μmのインキ塗膜を有する印刷ラベルを得た。この印刷ラベルを用いて、JISK 7112に準じて測定した。

[0173] (14)貯蔵弾性率(E')

試料を縦4mm、横60mmに切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA-200(アイティ計測(株)製)を用い、振動周波数10Hz、ひずみ0.1%、昇温速度3℃/分、チャック間25mmで縦方向について、-50~150℃まで測定し、得られたデータから25℃における貯蔵弾性率(E')の値を求めた。

[0174] (実施例1)

(I)層/(III)層(I)層からなる3層構造の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを製造した。

[0175] 表1に示すように、環状オレフィン系樹脂としてのエチレン-ノルボルネンランダム共重合体(Ticona社製、商品名:Topas9506、Tg:71℃、MFR:1.3g/10min)(以下、「環状PO1」と略称する)70質量%とポリエチレン系樹脂(A)としての直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(宇部興産(株)製、商品名:UMERIT 0540F、密度:0.904g/cm³、Tm:111℃、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N、以下、特に断らない限り、MFRの測定条件は同じである):4.0g/10min)(以下、「PE1」と略称する)30質量%との混合樹脂組成物100質量部に、酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガノックス1010)0.1質量部を添加した樹脂組成物を表面層(I)の構成成分とし、環状オレフィン系樹脂としての環状オレフィン開環(共)重合体(日本ゼオン(株)製、商品名:ZEONOR750R、Tg:75℃、MFR:1.1g/10min)(以下、「環状PO3」と略称する)100質量%からなる樹脂組成物を中間層(III)の構成成分として、それぞれ別個の単軸押出機に投入し、設定温度240℃で溶融混合後、各層の厚みが表面層(I)/中間層(III)/裏面層(I)=1/8/1となるよう3層ダイスより共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200μmの未延伸積層シートを得た。

[0176] 次いで、テンター延伸設備内にて、予熱温度110℃、延伸温度84℃で横一軸方向に4.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。

[0177] このフィルムを評価した結果を表1に示す。また、評価項目の全てに対して問題がなかったフィルムを(O)、1つでも問題があったフィルムを(X)として総合評価した。

[0178] (実施例2)

表1に示すように、環状PO1を70質量%とPE1を30質量%との混合樹脂組成物を表面層(I)の構成成分とし、環状オレフィン系樹脂としての環状PO1を70質量%と、ポリエチレン系樹脂(C)としての高密度ポリエチレン樹脂(三井化学(株)製、商品名:ハイゼックスHZ2200J、密度:0.964g/cm³、Tm:136℃、MFR:5.2g/10min)(以下、「PE4」と略称する)30質量%との混合樹脂組成物を中間層(III)の構成成分とした以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

[0179] (実施例3)

表1に示すように、実施例1において、中間層(III)の構成成分として、環状PO3からなる樹脂組成物に代えて、環状PO1を54質量%とPE4を36質量%、および炭化水素樹脂類として、水添石油樹脂(荒川化学(株)製、商品名:アルコンP125、軟化温度:125℃)(以下、「石油樹脂」と略称する)10質量%からなる混合樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

[0180] (比較例1)

表1に示すように、実施例2において、表面層(I)の構成成分として用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂組成物を、環状PO1を100質量%からなる樹脂に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

[0181] (比較例2)

表1に示すように、実施例2において、表面層(I)の構成成分として用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂組成物の質量比を環状PO1を40質量%、PE1を60質量

%に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

[0182] (比較例3)

表1に示すように、実施例2において、中間層(III)の構成成分として用いた環状PO1とPE4からなる混合樹脂組成物を、100質量%のPE1からなる樹脂に変更した以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

[0183] (比較例4)

表1に示すように、実施例2において、中間層(III)の構成成分として用いた環状PO1とPE4からなる混合樹脂組成物の質量比を、環状PO1を30質量%、PE4を70質量%に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。しかしながら、フィルム破断のため延伸が出来なかった。

[0184] [表1]

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
表面層(I) (質量%)	環状PO1	70	70	70	100	40	70	70
	PE1	30	30	30		60	30	30
	PE4							
中間層(III) (質量%)	環状PO1		70	54	70	70		30
	環状PO3	100						
	PE1						100	
	PE4		30	36	30	30		70
	石油樹脂			10				
【評価結果】								
ヘーズ (%)		3.8	4.3	3.9	2.5	15.2	4.1	延伸不可
比重 (—)		1.00	0.98	0.98	0.99	0.98	0.92	
貯蔵弾性率 (E') (MPa)		1690	1905	1924	2027	1780	334	
引張破断伸び (%)		178	243	212	180	261	746	
自然収縮率 (%)		1.0	1.3	1.4	0.9	2.1	8.7	
80℃熱収縮率 (%)		59.6	57.2	57.8	58.3	52.4	12.4	
耐指紋白化性		○	○	○	×	○	○	
収縮仕上がり性		○	○	○	○	○	×	
総合評価		○	○	○	×	×	×	×

[0185] 表1より、本発明で規定する熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮に優れていることがわかる(実施例1)。また、中間層(III)の樹脂組成物を環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との混合樹脂組成物にした場合には、フィルムの腰(常温

での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮に優れるとともに、フィルム全体の低比重化も達成されていることがわかる(実施例2、3)。これに対して、表面層(I)の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂(A)を混合しない場合には、耐指紋白化性に劣ることがわかる(比較例1)。また、ポリエチレン系樹脂(A)を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、透明性に劣ることがわかる(比較例2)。次に、中間層(III)の樹脂組成物に関して、環状オレフィン系樹脂を用いず、ポリエチレン系樹脂(A)のみを用いた場合には、フィルムの低比重化は良好なものの、フィルムの腰(常温での剛性)、収縮仕上がり性、自然収縮などに劣ることがわかる(比較例3)。また、ポリエチレン系樹脂(C)を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、低温での延伸が困難になることがわかる。

[0186] (実施例4)

(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層からなる5層構造の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを製造した。

[0187] 表2に示すように、表面層(I)の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としての、エチレン-ノルボルネンランダム共重合体(Ticona社製、商品名:Topas9506、Tg:71℃、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N、以下、特に断らない限り、MFRの測定条件は同じである):1.3g/10min)(以下、「環状PO1」と略称する)70質量%と、ポリエチレン系樹脂(A)としての、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(宇部興産(株)製、商品名:UMERIT 0540F、密度:0.904g/cm³、Tm:111℃、MFR:4.0g/10min)(以下、「PE1」と略称する)30質量%との混合樹脂組成物100質量部に、酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガノックス1010)0.1質量部を添加した樹脂組成物とし、中間層(II)の構成成分は、ポリエチレン系樹脂(B)として直鎖状低密度ポリエチレン(三井化学(株)製、商品名:evolve SP2540、密度:0.923g/cm³、Tm:123℃、MFR:4.0g/min)(以下、「PE2」と略称する)とし、中間層(III)の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としての環状PO1を60質量%と、ポリエチレン系樹脂(C)としての高密度ポリエチレン樹脂(三井化学(株)製、商品名:ハイゼックスHZ2200J、密度:0.964g/cm³、Tm:136℃、MFR:5.2g/10min)(以下、「PE4」と略称する)40質量%との混合樹脂組成物とした。

- [0188] 各層の構成成分をそれぞれ別個の単軸押出機に投入し、設定温度240℃で熔融混合後、各層の厚みが(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層＝20 μ m／20 μ m／120 μ m／20 μ m／20 μ mとなるよう3層ダイスより共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200 μ mの未延伸積層シートを得た。次いで、テンター延伸設備内にて、予熱温度110℃、延伸温度84℃で横一軸方向に4.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。
- [0189] 得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。また、評価項目の全てに対して問題がなかったフィルムを(O)、1つでも問題があったフィルムを(X)として総合評価した。
- [0190] (実施例5)
- 表2に示すように、実施例4において、延伸前の各層の厚みを(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層＝15 μ m／35 μ m／100 μ m／35 μ m／15 μ mに変更した以外は、実施例4と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。
- [0191] (実施例6)
- 表2に示すように、実施例4において、表面層(I)に用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂組成物の質量比を環状PO1を60質量%、PE1を40質量%に変更し、延伸前の各層の厚みを(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層＝13 μ m／47 μ m／80 μ m／47 μ m／13 μ mに変更した以外は、実施例4と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。
- [0192] (実施例7)
- 表2に示すように、実施例4において、中間層(III)に用いた環状PO1とPE4からなる混合樹脂組成物の質量比を環状PO1を80質量%、PE4を20質量%に変更した以外は、実施例4と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。
- [0193] (比較例5)
- 表2に示すように、実施例4において、表面層(I)に用いた環状PO1とPE1からなる

混合樹脂組成物とその質量比を環状PO1を100質量%に変更した以外は、実施例4と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0194] (比較例6)

表2に示すように、実施例4において、延伸前の各層の厚みを(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層=34 μ m/66 μ m/0 μ m/66 μ m/34 μ mの実質的に2種3層構成に変更した以外、実施例4と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表2に示す。

[0195] (比較例7)

表2に示すように、実施例4において、中間層(III)に用いた環状PO1とPE4からなる混合樹脂組成物の質量比を環状PO1を30質量%、PE4を70質量%と変更した以外は、実施例4と同様に実施した。しかしながら、フィルム破断のため延伸が出来なかった。

[0196] [表2]

		実施例				比較例		
		4	5	6	7	5	6	7
(Ⅰ)層 (質量%)	環状PO1	70	70	60	70	100	70	70
	PE1	30	30	40	30	0	30	30
(Ⅱ)層 (質量%)	PE2	100	100	100	100	100	100	100
(Ⅲ)層 (質量%)	環状PO1	60	60	60	80	60	—	30
	PE4	40	40	40	20	40		70
【評価結果】								
ヘーズ (%)		3.6	3.7	4.8	3.7	2.5	3.1	延伸 不可
フィルム比重 (—)		0.97	0.96	0.95	0.96	0.97	0.94	
引張弾性率 (MPa)		1612 ◎	1442 ◎	1238 ○	1408 ◎	1513 ◎	799 ×	
引張破断伸び (%)		242	254	293	265	256	412	
低温引張破断伸び (%)		228	229	269	232	237	388	
自然収縮率 (%)		0.9	1.2	1.3	0.9	0.9	1.9	
熱収縮率 (%)	70℃	6.0	6.1	6.5	5.9	6.5	7.5	
	80℃	56.4	47.0	46.4	48.2	48.1	38.6	
	90℃	61.3	57.2	59.2	63.8	58.7	47.0	
耐指紋白化性		○	○	○	○	×	○	
収縮仕上がり性		○	○	○	○	○	○	
ラベル比重 (—)		0.99	0.98	0.97	0.98	0.99	0.96	
総合評価		○	○	○	○	×	×	×

[0197] 表2より、本発明で規定する熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの

腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、に優れており、かつ低比重化を達成できることがわかる(実施例4乃至7)。これに対して、表面層(I)層)の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂(A)を混合しない場合には、耐指紋白化性に劣ることがわかる(比較例5)。次に、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との混合樹脂組成物からなる中間層(III)層)を有さない場合には、低比重化は達成できるものの、フィルムの腰(常温での剛性、ここでは引張弾性率)が劣ることがわかる(比較例6)。また、中間層(III)層)の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂(C)を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、低温での延伸が困難になることがわかる(比較例7)。

[0198] (実施例8)

(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層からなる5層構造の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを製造した。

[0199] 表3に示すように、表面層(I)の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としてのエチレンーノルボルネンランダム共重合体(Ticona社製、商品名:Topas9506、Tg:71℃、MFR(JISK7210、温度:190℃、荷重:21.18N、以下、特に断らない限り、MFRの測定条件は同じである):1.3g/10min)(以下、「環状PO1」と略称する)70質量部と、ポリエチレン系樹脂(A)としての直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(宇部興産(株)製、商品名:UMERIT0540F、密度:0.904g/cm³、Tm:111℃、MFR:4.0g/10min)(以下、「PE1」と略称する)30質量部との混合樹脂100質量部に、酸化防止剤(チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガノックス1010)0.1質量部を添加した樹脂とした。

[0200] 中間層(II)の構成成分は、ポリエチレン系樹脂(B)として直鎖状低密度ポリエチレン(三井化学(株)製、商品名:evolueSP2540、密度:0.923g/cm³、Tm:123℃、MFR:4.0g/10min)(以下、「PE2」と略称する)とした。

[0201] 中間層(III)の構成成分は、環状オレフィン系樹脂としての環状PO1を70質量部と、ポリエチレン系樹脂(C)として的高密度ポリエチレン樹脂(三井化学(株)製、商品名:ハイゼックスHZ2200J、密度:0.964g/cm³、Tm:136℃、MFR:5.2g/10min)(以下、「PE4」と略称する)30質量部との混合樹脂とした。

- [0202] 各層の構成成分をそれぞれ別個の単軸押出機に投入し、設定温度240℃で熔融混合後、各層の厚みが(I)層／(II)層／(III)層／(II)層／(I)層＝10 μ m／40 μ m／100 μ m／40 μ m／10 μ mとなるよう多層ダイスより共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200 μ mの未延伸積層シートを得た。次いで、テンター延伸設備内にて、予熱温度110℃、延伸温度84℃で横一軸方向に4.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50 μ mの熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。
- [0203] 得られたフィルムを評価し、評価項目の全てに対して問題がなかったフィルムを(○)、1つでも問題があったフィルムを(×)として総合評価した。結果を表4に示す。
- [0204] (実施例9)
- 表3に示すように、実施例8において、中間層(II)に用いたポリエチレン系樹脂(B)として低密度ポリエチレン(日本ポリエチレン(株)製、商品名：ノバテックLD LC600 A、密度：0.918g/cm³、Tm：106℃、MFR：7.0g/10min)(以下、「PE3」と略称する)を用いたこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。
- [0205] (実施例10)
- 表3に示すように、実施例8において、表面層(I)に用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂の質量比を、60質量部の環状PO1に対して40質量部のPE1に変更し、中間層(III)に用いた環状PO1とPE4からなる混合樹脂100質量部に対して液状ポリブテン(新日石化学(株)製 日本ポリブテンLV100、分子量500)(以下「低分子化合物」と略称する)を2質量部添加したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。
- [0206] (実施例11)
- 表3に示すように、実施例8において、表面層(I)に用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂100質量部に対して低分子化合物を2質量部添加したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0207] (実施例12)

表3に示すように、実施例8において、表面層(I)に用いた環状PO1とPE1からなる混合樹脂の質量比を、80質量部の環状PO1に対して20質量部のPE1に変更し、中間層(III)に用いた環状PO1を、エチレン-ノルボルネンランダム共重合体(Ticona社製、商品名:Topas8007、Tg:79°C、MFR(JISK7210、温度:190°C、荷重:21.18N、以下、特に断らない限り、MFRの測定条件は同じである):1.1g/10min)(以下、「環状PO2」と略称する)に変更し、かつ環状PO2とPE4からなる混合樹脂100質量部に対して液状ポリブテン(日本石油化学(株)製 日本ポリブテンLV100、分子量500)(以下「低分子化合物」と略称する)を4質量部添加したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0208] (実施例13)

表3に示すように、実施例8において、中間層(III)に用いた環状PO1とPE4の質量比を、75質量部の環状PO1に対して25質量部のPE4に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0209] (比較例8)

表3に示すように、実施例8において、表面層(I)を構成する樹脂を環状PO1のみからなる樹脂に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0210] (比較例9)

実施例8において、延伸前の各層の厚みを(I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層=34 μ m/66 μ m/0 μ m/66 μ m/34 μ m(; (I)層/(II)層/(I)層=34 μ m/132 μ m/34 μ m)の実質的に2種3層構成に変更した以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0211] (比較例10)

表3に示すように、実施例8において、中間層(III)に用いた環状PO1とPE4からな

る混合樹脂の質量比を、45質量部の環状PO1に対して55質量部のPE4に変更したこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0212] (比較例11)

表3に示すように、実施例8において、表面層(I)に用いるポリエチレン系樹脂(A)として、PE1の代わりにPE4を用いたこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0213] (比較例12)

表3に示すように、実施例8において、中間層(III)に用いるポリエチレン系樹脂(C)として、PE4の代わりにPE1を用いたこと以外は、実施例8と同様の方法で熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。得られたフィルムを評価した結果を表4に示す。

[0214] (比較例13)

表3に示すように、実施例8において、中間層(II)に用いるポリエチレン系樹脂(B)として、PE2の代わりにPE4を用いたこと以外は、実施例8と同様の方法でフィルムを作製したが、フィルムが破断したため延伸ができず、熱収縮性フィルムは得られなかった。

[0215] [表3]

		実施例						比較例					
		8	9	10	11	12	13	8	9	10	11	12	13
(I) 層 (質量比)	環状PO1	70	70	60	70	80	70	100	70	70	70	70	70
	PE1	30	30	40	30	20	30		30	30		30	30
	PE4										30		
	低分子化合物				2								
(II) 層 (質量比)	PE2	100		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	PE3		100										
	PE4												100
	環状PO1	70	70	70	70		75	70		45	70	70	70
(III) 層 (質量比)	環状PO2					70							
	PE1											30	
	PE4	30	30	30	30	30	25	30		55	30		30
	低分子化合物			2		4							

[0216] [表4]

	実施例						比較例					
	8	9	10	11	12	13	8	9	10	11	12	13
80℃熱収縮率(%)	45.3	44.5	46.7	44.7	47.1	43.5	45.5	44.4	31.5	45.5	46.0	延伸 不可
100℃熱収縮率(%)	63.3 ○	62.2 ○	63.7 ◎	63.6 ○	63.1 ◎	65.8 ◎	64.5 ◎	66.4 ◎	42.3 ×	63.3 ○	66.6 ○	
収縮応力(MPa)	7.6 ○	7.2 ○	5.8 ◎	7.2 ○	6.4 ○	6.2 ○	7.8 ○	2.3 ◎	14.2 ×	7.7 ○	5.2 ◎	
自然収縮率(%)	1.4	1.4	1.6	1.4	1.3	0.9	1.1	1.9	2.6	1.4	1.1	
ヘーズ(%)	3.6	3.7	4.8	5.1	4.2	3.7	2.5	3.1	5.2	22.1	7.1	
フィルム比重(ー)	0.97	0.97	0.96	0.97	0.97	0.97	0.97	0.94	0.97	0.97	0.96	
引張弾性率(MPa)	1397 ○	1442 ◎	1378 ○	1350 ○	1238 ○	1391 ○	1458 ◎	799 ×	1430 ◎	1402 ◎	928 ×	
引張破断伸度(%)	274	254	293	248	255	234	227	412	266	261	321	
低温引張破断伸度(%)	231	229	242	221	210	187	211	388	232	221	281	
耐指紋白化性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	
収縮仕上がり性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	
ラベル比重(ー)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.96	0.99	0.99	0.99	
総合評価	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

[0217] 表3及び表4より、本発明のフィルムは、収縮特性、収縮応力、フィルムの腰(常温での剛性)、耐指紋白化性、及び透明性のいずれも優れており、かつ低比重化を達成できることが分かる(実施例8乃至13)。これに対して、表面層(I)の樹脂に関して、ポリエチレン系樹脂(A)を混合しない場合には、耐指紋白化性に劣ることが分かる(比較例8)。また、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との混合樹脂からなる中間層(III)を有さない場合には、低比重化は達成できるものの、フィルムの腰(常温での剛性、ここでは引張弾性率)が劣ることが分かる(比較例9)。また、中間層(III)の樹脂に関して、ポリエチレン系樹脂(C)を本発明の範囲外の割合で多量に含有させた場合には、収縮特性が低下することが分かる(比較例10)。また、表面層(I)と中間層(II)及び(III)に含まれるポリエチレン系樹脂(A)及び(B)に関し、本発明で規定する範囲外のものである場合には、ヘーズ値及び引張弾性率の低下や低温での延伸が困難になることが分かる(比較例11乃至13)。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明のフィルムは、収縮特性、耐指紋白化性、フィルムの腰(常温での剛性)、透明性に優れ、かつ自然収縮、収縮応力が低減されたフィルムであるため、熱収縮性ラベル及び該ラベルを装着したプラスチック製容器として利用可能である。

請求の範囲

- [1] 表面層(I)と少なくとも1層の中間層(III)とを有する積層フィルムであって、前記各層が下記成分を主成分として、80℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- 表面層(I):環状オレフィン系樹脂と、ポリエチレン系樹脂(A)との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂。
- 中間層(III):環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物。
- [2] ポリエチレン系樹脂(A)の示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が80℃以上125℃以下であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [3] ポリエチレン系樹脂(A)の示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が90℃以上125℃以下であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [4] ポリエチレン系樹脂(A)は、その密度が0.890g/cm³以上0.940g/cm³以下であるポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [5] 中間層(III)の主成分をなす樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との混合樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [6] 中間層(III)の主成分をなす樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(C)との質量比が95/5乃至50/50である混合樹脂であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [7] ポリエチレン系樹脂(C)は、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃を超えて140℃以下であるポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項5又は6記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [8] ポリエチレン系樹脂(C)は、その密度が0.935g/cm³以上0.970g/cm³以下であるポリエチレン系樹脂であることを特徴とする請求項5乃至7のいずれかに記載の

熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

- [9] 上記中間層(III)のほかに中間層(II)を有する請求項1記載の積層フィルムであつて、

中間層(II)は、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃以下であるポリエチレン系樹脂(B)を主成分とする樹脂組成物からなることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

- [10] 上記中間層(III)のほかに中間層(II)を有する請求項1記載の積層フィルムであつて、各層が下記樹脂を主成分としてなることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

表面層(I):環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が80℃以上125℃以下であるポリエチレン系樹脂(A)との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂。

中間層(II):示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃以下であるポリエチレン系樹脂(B)。

中間層(III):環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃を越え、かつ140℃以下であるポリエチレン系樹脂(C)との質量比が95/5乃至50/50である混合樹脂。

- [11] ポリエチレン系樹脂(A)の示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が90℃以上125℃以下であることを特徴とする請求項10記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

- [12] 上記中間層(III)のほかに中間層(II)を有する請求項1記載の積層フィルムであつて、各層が下記樹脂を主成分としてなり、100℃の温水中に10秒間浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が60%以上であり、且つ、80℃のシリコンオイル中に10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の最大収縮応力が10MPa以下であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

表面層(I):環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が80℃以上125℃以下であるポリエチレン系樹脂(A)との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂。

中間層(II):示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃以下であるポリエチレン系樹脂(B)。

中間層(III):環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計(DSC)で測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が125℃を越え、かつ140℃以下であるポリエチレン系樹脂(C)との質量比が90/10乃至60/40である混合樹脂。

- [13] フィルム全体の厚みに対する前記中間層(III)の厚み比が25%以上75%以下である請求項12に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [14] フィルム主収縮方向と直交する方向のJIS K7127に準拠して測定される引張弾性率が1200MPa以上である請求項12又は13に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [15] 上記表面層(I)、中間層(II)及び中間層(III)のいずれか一層又は二層以上の層が、各層を構成する樹脂100質量部に対して低分子化合物(D)を1質量部以上15質量部以下の割合で含有する請求項1乃至14のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [16] 前記低分子化合物(D)が、液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状水素化ポリブタジエン、液状水素化ポリイソプレン、及び流動パラフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項15に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [17] (I)層/(II)層/(III)層/(II)層/(I)層または(I)層/(III)層/(II)層/(III)層/(I)層の層構成を有する請求項9乃至16のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [18] 比重が1.00未満である請求項1乃至17のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [19] 比重が0.98以下である請求項1乃至17のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [20] 比重が0.97以下である請求項1乃至17のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。
- [21] 請求項1乃至20のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの片

面又は両面に印刷層が形成されてなり、かつ印刷層が形成された後の比重が1.00未満であることを特徴とする熱収縮性ラベル。

[22] 請求項21に記載の熱収縮性ラベルが装着された容器。

補正書の請求の範囲

[2 0 0 5 年 9 月 7 日 (0 7 . 0 9 . 0 5) 国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲 1 - 8 は取り下げられた ; 出願当初の請求の範囲 9 、 1 0 及び 1 4 - 2 2 は補正された ; 新しい請求の範囲 2 3 が加えられた ; 出願当初の請求の範囲 1 4 - 2 1 は 1 5 - 2 2 に番号がつけ替えられた ; 他の請求の範囲は変更なし。]

1. (削除)
2. (削除)
3. (削除)
4. (削除)
5. (削除)
6. (削除)
7. (削除)
8. (削除)

9. (補正後) 表面層 (I) と、中間層 (II) と、中間層 (III) とを有する積層フィルムであって、前記各層が下記成分を主成分として、80℃の温水中に10秒浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が20%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

表面層 (I) : 環状オレフィン系樹脂と、ポリエチレン系樹脂 (A) との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂

中間層 (II) : 示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が125℃以下であるポリエチレン系樹脂 (B) を主成分とする樹脂組成物

中間層 (III) : 環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物

10. (補正後) 表面層 (I) と、中間層 (II) と、中間層 (III) とを有する積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

表面層 (I) : 環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が80℃以上125℃以下であるポリエチレン系樹脂 (A) との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂

中間層 (II) : 示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が125℃以下であるポリエチレン系樹脂 (B)

中間層 (III) : 環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が125℃を越え、かつ140℃以下であるポリエチレン系樹脂 (C) との質量比が95/5乃至50/50である混合樹脂

11. ポリエチレン系樹脂 (A) の示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が90℃以上125℃以下であることを特徴とする請求項10記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

12. 表面層 (I) と、中間層 (II) と、中間層 (III) とを有する積層フィルムであって、各層が下記樹脂を主成分としてなり、100℃の温水中に10秒間浸漬したときの少なくとも一方向の熱収縮率が60%以上であり、且つ、80℃のシリコンオイル中に10秒間浸漬したときのフィルム主収縮方向の最大収縮応力が10MPa以下であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

表面層 (I) : 環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (Tm) が80℃以上125℃以下であるポリエチレン系樹脂 (A) との質量比が90/10乃至50/50である混合樹脂

中間層 (II) : 示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (T_m) が 125°C 以下であるポリエチレン系樹脂 (B)

中間層 (III) : 環状オレフィン系樹脂と、示差走査熱量計 (DSC) で測定される結晶融解ピーク温度 (T_m) が 125°C を越え、かつ 140°C 以下であるポリエチレン系樹脂 (C) との質量比が $90/10$ 乃至 $60/40$ である混合樹脂

13. フィルム全体の厚みに対する前記中間層 (III) の厚み比が 25% 以上 75% 以下である請求項 12 に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

14. (補正後) フィルム全体の厚みに対する前記中間層 (III) の厚み比が 35% 以上 75% 以下である請求項 12 に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

15. (補正後) フィルム主収縮方向と直交する方向の JIS K 7127 に準拠して測定される引張弾性率が 1200MPa 以上である請求項 12 乃至 14 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

16. (補正後) 上記表面層 (I)、中間層 (II) 及び中間層 (III) のいずれか一層又は二層以上の層が、各層を構成する樹脂 100 質量部に対して低分子化合物 (D) を 1 質量部以上 15 質量部以下の割合で含有する請求項 9 乃至 15 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

17. (補正後) 前記低分子化合物 (D) が、液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状水素化ポリブタジエン、液状水素化ポリイソプレン、及び流動パラフィンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 16 に記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

18. (補正後) (I) 層 / (II) 層 / (III) 層 / (II) 層 / (I) 層または (I) 層 / (III) 層 / (II) 層 / (III) 層 / (I) 層の層構成を有する請求項 9 乃至 17 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

19. (補正後) 比重が 1.00 未満である請求項 9 乃至 18 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

20. (補正後) 比重が 0.98 以下である請求項 9 乃至 18 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

21. (補正後) 比重が 0.97 以下である請求項 9 乃至 18 のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

22. (補正後) 請求項9乃至21のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの片面又は両面に印刷層が形成されてなり、かつ印刷層が形成された後の比重が1.00未満であることを特徴とする熱収縮性ラベル。

23. (追加) 請求項22に記載の熱収縮性ラベルが装着された容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B27/32, 27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B29D9/00, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-202951 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0009] to [0010], [0032] to [0034], [0036], [0038], [0045] to [0046]; examples; table 1; Effect of the Invention (Family: none)	1-22
Y	JP 2002-234115 A (Gunze Ltd.), 20 August, 2002 (20.08.02), Claims 1, 3; Par. Nos. [0008], [0014], [0046] (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June, 2005 (29.06.05)Date of mailing of the international search report
12 July, 2005 (12.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2001/064435 A1 (C. I. Kasei Co., Ltd.), 07 September, 2001 (07.09.01), Claim 1; page 3, lines 24 to 26; page 6, lines 2 to 3, 5 to 10 & US 2002/0192412 A1 & EP 1270203 A1	9-22
A	JP 2002-52672 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 19 February, 2002 (19.02.02), Par. No. [0018] (Family: none)	12-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B27/32, 27/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B29D9/00, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-202951 A (三菱樹脂株式会社) 2000.07.25, 請求項1-3, 段落【0009】-【0010】、【0032】-【0034】、【0036】、【0038】、【0045】-【0046】、【実施例】、【表1】、【発明の効果】(ファミリーなし)	1-22
Y	JP 2002-234115 A (グンゼ株式会社) 2002.08.20, 請求項1及び3, 段落【0008】、【0014】、【0046】(ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.06.2005

国際調査報告の発送日

12.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4S

3549

深草 祐一

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)